

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238502

(P2003-238502A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 211/57		C 0 7 C 211/57	3 K 0 0 7
211/61		211/61	4 H 0 0 6
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-36418(P2002-36418)

(22) 出願日 平成14年2月14日 (2002.2.14)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 戸谷 由之

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 島村 武彦

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 石田 努

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

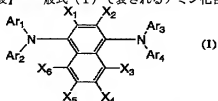
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミン化合物および該化合物を含有する有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 新規なアミン化合物、および発光寿命が長く、耐久性に優れた有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) で表されるアミン化合物。

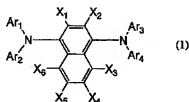


[式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の少なくとも一つは置換または未置換の縮合芳香族炭化水素基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ および $X_6$ は、水素原子、ハロゲン原子または $-(O)n-$ 基 (式中 $n$ は、ハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 $n$ は0または1を表す)を表す]

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式 (1) (化 1) で表されるアミン化合物。

【化 1】



(1)

【式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の少なくとも一つは置換または未置換の縮合芳香族炭化水素基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ および $X_6$ は、水素原子、ハロゲン原子または—(O)— $n$ —Z基 (式中Zは、ハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 $n$ は0または1を表す)を表す]

【請求項 2】一般式 (1) で表されるアミン化合物において $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の内、少なくとも一つが置換または未置換のナフチル基、置換または未置換のアントラセニル基、置換または未置換のフルオレニル基、置換または未置換のフェナントレン基、あるいは、置換または未置換のビレニル基より選ばれる基である請求項 1 記載のアミン化合物。

【請求項 3】一対の電極間に、一般式 (1) で表されるアミン化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子。

【請求項 4】一般式 (1) で表されるアミン化合物を含有する層が、正孔注入輸送層である請求項 3 記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】一般式 (1) で表されるアミン化合物を含有する層が、発光層である請求項 3 記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】一対の電極間に、さらに、発光層を有する請求項 3 または 4 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】一対の電極間に、さらに、電子注入輸送層を有する請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアミン化合物および該アミン化合物を含有してなる有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アミン化合物は各種色素の製造中間体、あるいは各種の機能材料として使用されてきた。機能材料としては、例えば、電子写真感光体の電荷輸送

材料に使用されてきた。最近では、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子 (有機エレクトロルミネッセンス素子: 有機EL素子) の正孔注入輸送材料として有用であることが提案されている [例えば、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)]。

【0003】有機電界発光素子は蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陽極と陰極間に挟持した構造を有し、該薄膜に電子および正孔 (ホール) を注入して、再結合させることにより励起子 (エキシトン) を生成させ、この励起子が失活する際に放出される光を利用して発光する素子である。有機電界発光素子は、数V〜数十V程度の直流の低電圧で発光が可能であり、また、蛍光性有機化合物の種類を選択することにより、種々の色 (例えば、赤色、青色、緑色) の発光が可能である。このような特徴を有する有機電界発光素子は種々の発光素子、表示素子等への応用が期待されている。しかしながら、一般に、有機電界発光素子は、安定性、耐久性に乏しいなどの欠点を有している。有機電界発光素子の蛍光性有機化合物を含む薄膜への正孔の注入輸送を効率よく行う目的で、正孔注入輸送材料として、4, 4'-ビフェニル [N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル) アミノ] ビフェニルを用いることが提案されている [Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269 (1988)]。

【0004】また、正孔注入輸送材料として、例えば、9, 9-ジアルキル-2, 7-ビス (N, N-ジフェニル) フルオレン誘導体 [例えば、9, 9-ジメチル-2, 7-ビス (N, N-ジフェニル) フルオレン] を用いることも提案されている (特開平5-25473号公報)。しかしながら、これらのアミン化合物を正孔注入輸送材料として使用した有機電界発光素子も、安定性、耐久性に乏しいなどの難点があった。

【0005】また、特開平8-87122号公報には、ナフタレン骨格を有する正孔注入輸送材料が開示されており、高い発光強度と、繰り返し使用時の高い安定性が達成されたとの報告があるが、該公報には1, 4-置換ナフタレン誘導体としては、p-メチルフェニル基とフェニル基、およびメチル基と4-tert-ブチル-3-クロロフェニル基が置換された1, 4-ジアミノナフタレン誘導体が開示されているに過ぎず、本発明者らが、p-メチルフェニル基とフェニル基により置換された1, 4-ナフタレン誘導体に関し追試したところ、その駆動寿命も十分なものではなかった。該公報には1 mAの定電流密度での駆動寿命が1000時間以上と記載されているが、本発明者等が、10 mAでの定電流密度での駆動寿命を測定したところ、240時間と十分なものではなかった。現在では、安定性、耐久性に優れた有機電界発光素子が求められており、そのため、有機電界発光素子として使用した際に優れた特性を示す新規なアミン化合物が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、新規なアミン化合物および該化合物を含有する有機電界発光素子を提供することである。さらに詳しくは、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料等に適した新規なアミン化合物、および該アミン化合物を使用した、安定性、耐久性に優れた有機電界発光素子を提供することである。

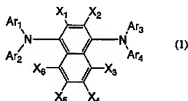
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、種々のアミン化合物および有機電界発光素子に関して鋭意検討を行った結果、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、①一般式 (1)

(化2) で表されるアミン化合物、

【0008】

【化2】



(1)

【0009】【式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の少なくとも一つは置換または未置換の縮合芳香族炭化水素基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ および $X_6$ は、水素原子、ハロゲン原子または一(O)  $n-Z$ 基(式中Zは、ハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、nは0または1を表す)を表す]

【0010】②一般式(1)で表されるアミン化合物において $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の内、少なくとも一つが置換または未置換のナフチル基、置換または未置換のアントラセニル基、置換または未置換のフルオレニル基、置換または未置換のフェナントレニル基、あるいは、置換または未置換のビレニル基より選ばれる基である①記載のアミン化合物、

③一対の電極間に、一般式(1)で表されるアミン化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子

④一般式(1)で表されるアミン化合物を含有する層が、正孔注入輸送層である③記載の有機電界発光素子、

⑤一般式(1)で表されるアミン化合物を含有する層が、発光層である③記載の有機電界発光素子、

⑥一対の電極間に、さらに、発光層を有する③または④のいずれかに記載の有機電界発光素子、

⑦一対の電極間に、さらに、電子注入輸送層を有する③～⑥のいずれかに記載の有機電界発光素子、に関するものである。

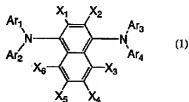
【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関し詳細に説明す

る。本発明のアミン化合物は一般式(1)(化3)で表される化合物である。

【0012】

【化3】



(1)

【0013】【式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の少なくとも一つは置換または未置換の縮合芳香族炭化水素基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ および $X_6$ は、水素原子、ハロゲン原子または一(O)  $n-Z$ 基(式中Zは、ハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、nは0または1を表す)を表す]

【0014】一般式(1)で表されるアミン化合物において、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ は、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されてもよい総炭素数6~20の炭素環式芳香族化合物または総炭素数3~20の複素環式芳香族基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~14のアリール基、炭素数1~14のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数6~20の炭素環式芳香族基であり、さらに好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい総炭素数6~16の炭素環式芳香族基である。

【0015】また、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の少なくとも一つは置換または未置換の縮合芳香族炭化水素基を表す。置換または未置換の縮合芳香族炭化水素基としては、例えば、置換または未置換のナフチル基、置換または未置換のアントラセニル基、置換または未置換のフルオレニル基、置換または未置換のフェナントレニル基、置換または未置換のビレニル基、置換または未置換のアセナフテニル基、置換または未置換のフルオランテニル基等が挙げられ、好ましくは、置換または未置換のナフチル基、置換または未置換のアントラセニル基、置換または未置換のフルオレニル基、置換または未置換のフェナントレニル基、置換または未置換のビレニル基であり、より好ましくは、置換または未置換の1-ナフチル基、置換または未置換の2-ナフチル基、置換または未置換の9-アントラセニル基、置換または未

置換の2-アントラセニル基、置換または未置換の2-フルオレニル基、置換または未置換の9-フェナントレニル基、置換または未置換の1-ピレニル基を挙げることができ。る。

【0016】また、ここで、置換基としては、フェニル基、ナフチル等の芳香族炭化水素基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェニルイソプロペニル基等のアラルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等を用いることができる。Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>およびAr<sub>4</sub>の具体例としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、9-フェニル10-アントラセニル基、1, 9-ジフェニル10-アントラセニル基、1, 8, 9-トリフェニル10-アントラセニル基、9H-2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-9H-フルオレニル基、9, 9-ジフェニル-9H-フルオレニル基、9, 9-ジベンジル-9H-2-フルオレニル基、2-フェニル-9, 9-ジメチル-9H-7-フルオレニル基、9-フェナントレニル基、10-フェニル-9-フェナントレニル基、5-アセナフテニル基、6-フェニル-5-アセナフテニル基、3-フルオランテニル基、4-フェニル-3-フルオランテニル基、4-キノリル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ビリジニル基、3-ビリジニル基、2-ビリジニル基、3-フルエニル基、2-フルエニル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、2-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、2-ネオペンチルフェニル基、4-tert-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-(2'-エチルブチル)フェニル基、4-n-ヘプチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2'-エチルヘキシル)フェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-n-テトラデシルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-(4'-メチルシクロヘキシル)フェニル基、4-(4'-tert-ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェ

ニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、4-tert-ブチル-1-ナフチル基、4-フェニル-1-ナフチル基、2, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 4-ジエチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 5-ジイソプロピルフェニル基、2, 6-ジイソブチルフェニル基、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4, 6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、5-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル基、9-tert-ブチル10-アントラセニル基、9, 10-ジフェニル-2-アントラセニル基、4-フェニル-9-フルオランテニル基、3, 4-ジフェニル-9-フルオランテニル基、1, 2-ジ-tert-ブチルアセナフテニル基、

【0017】4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、4-n-プロボキシフェニル基、3-n-プロボキシフェニル基、4-イソプロボキシフェニル基、3-イソプロボキシフェニル基、2-イソプロボキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、2-イソペンチルオキシフェニル基、4-ネオペンチルオキシフェニル基、2-ネペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2'-エチルブチルオキシ)フェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナフチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシルオキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、3-エチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジ-n-ブトキシフェニル

ル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-6-エトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4- (4'-メチルフェニル) フェニル基、4- (3'-メチルフェニル) フェニル基、4- (4'-メトキシフェニル) フェニル基、4- (4'-n-プロトキシフェニル) フェニル基、2- (2'-メトキシフェニル) フェニル基、4- (4'-クロロフェニル) フェニル基、3-メチル-4-フェニルフェニル基、3-メトキシ-4-フェニルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-プロモフェニル基、3-プロモフェニル基、2-プロモフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-プロモ-2-ナフチル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロ-1-ナフチル基、1, 6-ジクロロ-2-ナフチル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-フルオロ-5-メチルフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、3-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-5-フルオロフェニル基、3-メチル-4-フルオロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、2-クロロ-5-メチルフェニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、3-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-4, 6-ジメチルフェニル基、2-メトキシ-4-フルオロフェニル基、2-フルオロ-4-メトキシフェニル基、2-フルオロ-4-エトキシフェニル基、2-フルオロ-6-メトキシフェニル基、3-フルオロ-4-エトキシフェニル基、3-クロロ-4-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-クロロフェニル基、3-メトキシ-6-クロロフェニル基、5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0018】一般式(1)で表されるアミン化合物において、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれが同種であってもよく、また、すべてが異なってもよい。一般式(1)で表されるアミン化合物において $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の少なくとも一つは置換または未置換の縮合芳香族炭化水素を表す。

【0019】一般式(1)で表されるアミン化合物において、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ および $X_6$ は水素原子、ハロゲン原子または $(O) - n - Z$ 基(式中Zは、ハロゲン原子で置換されているよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、nは0または1を表す)を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子または $(O) - n - Z$ 基(式中Zは、ハロゲン原子で置換されているよい炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいは置換または未置換の炭素数4~12のアリール基を表し、nは0または1を表す)を表し、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子または $(O) - n - Z$ 基(式中Zは、ハロゲン原子で置換されているよい炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいは置換または未置換の炭素数6~12のアリール基を表し、nは0または1を表す)を表し、さらに好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~10の炭素環式芳香族基を表す。

【0020】尚、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ および $X_6$ の $(O) - n - Z$ 基のZである置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ および $Ar_4$ の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を挙げることができる。

【0021】 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ および $X_6$ の $(O) - n - Z$ 基のZである直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、isopropyl基、n-ブチル基、isobutyl基、sec-butyl基、tert-butyl基、n-pentyl基、isopentyl基、neopentyl基、tert-pentyl基、cyclopentyl基、n-hexyl基、cyclohexyl基、2-ethylbutyl基、3, 3-dimethylbutyl基、cyclohexyl基、n-heptyl基、cycloheptyl基、n-octyl基、cyclooctyl基、2-ethylhexyl基、n-nonyl基、cyclohexyl基、n-decyl基、n-dodecyl基、n-tetradecyl基、n-hexadecyl基等のハロゲン原子で置換されない直鎖、分岐または環状のアルキル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2-フルオロn-プロピル基、3-フルオロn-プロピル基、1, 3-ジフルオロn-プロピル基、2, 3-ジフルオロn-プロピル基、2-フルオロn-ブチル基、3-フルオロn-ブチル基、4-フルオロn-ブチル基、3-フルオロ-2-メチルプロピル基、2, 3-ジフルオロn-ブチル基、2, 4-ジフルオロn-ブチル基、3, 4-ジフルオロn-ブチル基、2-フルオロn-ペンチル基、3-フルオロn-ペンチル基、5-フルオロ

-n-ベンチル基、2、4-ジフルオロ-n-ベンチル基、2、5-ジフルオロ-n-ベンチル基、2-フルオロ-3-メチルブチル基、

【0022】 2-フルオロ-n-ヘキシル基、3-フルオロ-n-ヘキシル基、4-フルオロ-n-ヘキシル基、5-フルオロ-n-ヘキシル基、6-フルオロ-n-ヘキシル基、2-フルオロ-n-ヘプチル基、4-フルオロ-n-ヘプチル基、5-フルオロ-n-ヘプチル基、2-フルオロ-n-オクチル基、3-フルオロ-n-オクチル基、6-フルオロ-n-オクチル基、4-フルオロ-n-ノニル基、7-フルオロ-n-ノニル基、3-フルオロ-n-デシル基、6-フルオロ-n-デシル基、4-フルオロ-n-ドデシル基、8-フルオロ-n-ドデシル基、5-フルオロ-n-テトラデシル基、9-フルオロ-n-テトラデシル基、クロメチル基、ジクロメチル基、トリクロメチル基、2-クロロエチル基、2、2-ジクロロエチル基、2、2、2-トリクロロエチル基、2、2、2、1-テトラクロロエチル基、3-クロロ-n-プロピル基、2-クロロ-n-ブチル基、4-クロロ-n-ブチル基、2-クロロ-n-ペンチル基、5-クロロ-n-ペンチル基、5-クロロ-n-ヘキシル基、4-クロロ-n-ヘプチル基、6-クロロ-n-オクチル基、7-クロロ-n-ノニル基、3-クロロ-n-デシル基、8-クロロ-n-ドデシル基、パーフルオロエチル基、n-パーフルオロプロピル基、n-パーフルオロブチル基、n-パーフルオロペンチル基、n-パーフルオロヘキシル基、n-パーフルオロヘプチル基、n-パーフルオロオクチル基、n-パーフルオロノニル基、n-パーフルオロデシル基、n-パーフルオロウンデシル基、n-パーフルオロドデシル基、n-パーフルオロテトラデシル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロプロピル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロブチル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロペンチル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロヘキシル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロヘプチル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロオクチル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロノニル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロデシル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロウンデシル基、1-ヒドロ-n-パーフルオロテトラデシル基、

【0023】 1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロプロピル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロブチル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロペンチル基、1、1-ジヒドロ-3-ペンタフルオロエチルパーフルオロペンチル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロヘキシル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロヘプチル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロオクチル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロノニル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロデシル基、1、1

-ジヒドロ-n-パーフルオロウンデシル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロドデシル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロテトラデシル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロペンタデシル基、1、1-ジヒドロ-n-パーフルオロヘキサデシル基、1、1、3-トリヒドロ-n-パーフルオロプロピル基、1、1、3-トリヒドロ-n-パーフルオロブチル基、1、1、4-トリヒドロ-n-パーフルオロブチル基、1、1、4-トリヒドロ-n-パーフルオロペンチル基、1、1、5-トリヒドロ-n-パーフルオロペンチル基、1、1、3-トリヒドロ-n-パーフルオロヘキシル基、1、1、6-トリヒドロ-n-パーフルオロヘキシル基、1、1、5-トリヒドロ-n-パーフルオロヘプチル基、1、1、7-トリヒドロ-n-パーフルオロヘプチル基、1、1、8-トリヒドロ-n-パーフルオロオクチル基、1、1、9-トリヒドロ-n-パーフルオロノニル基、1、1、11-トリヒドロ-n-パーフルオロウンデシル基、2-（パーフルオロエチル）エチル基、2-（n-パーフルオロプロピル）エチル基、2-（n-パーフルオロペンチル）エチル基、2-（n-パーフルオロヘキシル）エチル基、2-（n-パーフルオロヘプチル）エチル基、2-（n-パーフルオロオクチル）エチル基、2-（n-パーフルオロデシル）エチル基、2-（n-パーフルオロノニル）エチル基、2-（n-パーフルオロドデシル）エチル基、2-（パーフルオロ-9'-メチルデシル）エチル基、2-トリフルオロメチルプロピル基、3-（n-パーフルオロプロピル）プロピル基、3-（n-パーフルオロヘキシル）プロピル基、3-（n-パーフルオロヘプチル）プロピル基、3-（n-パーフルオロオクチル）プロピル基、3-（n-パーフルオロデシル）プロピル基、4-（パーフルオロエチル）ブチル基、4-（n-パーフルオロプロピル）ブチル基、4-（n-パーフルオロペンチル）ブチル基、4-（n-パーフルオロヘキシル）ブチル基、4-（n-パーフルオロヘプチル）ブチル基、4-（n-パーフルオロオクチル）ブチル基、4-（n-パーフルオロデシル）ブチル基、4-（パーフルオロイソプロピル）ブチル基、

【0024】 5-（n-パーフルオロプロピル）ペンチル基、5-（n-パーフルオロブチル）ペンチル基、5-（n-パーフルオロペンチル）ペンチル基、5-（n-パーフルオロヘキシル）ペンチル基、5-（n-パーフルオロヘプチル）ペンチル基、5-（n-パーフルオロオクチル）ペンチル基、6-（パーフルオロエチル）ヘキシル基、6-（n-パーフルオロプロピル）ヘキシル基、6-（n-パーフルオロブチル）ヘキシル基、6-（n-パーフルオロヘキシル）ヘキシル基、6-（n

ーパーフルオロヘプチル) ヘキシル基、6- (n-パーフルオロオクタチル) ヘキシル基、6- (パーフルオロイソプロピル) ヘキシル基、6- (パーフルオロ-7'-メチルオクタチル) ヘキシル基、7- (パーフルオロエチル) ヘプチル基、7- (n-パーフルオロプロピル) ヘプチル基、7- (n-パーフルオロブチル) ヘプチル基、7- (n-パーフルオロペンチル) ヘプチル基、4-フルオロシクロヘキシル基等のハロゲン原子で置換された直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0025】 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ および $X_6$ のハロゲン原子の具体例としては、例えば、以下に示す化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】本発明に係る一般式(1)で表されるアミン化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

1. N, N, N' -トリフェニル-N' - (1' -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
2. N, N, N' -トリフェニル-N' - (2' -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
3. N, N, N' -トリフェニル-N' - (4' -フェニル-1' -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
4. N, N, N' -トリフェニル-N' - (6' -フェニル-2' -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
5. N, N, N' -トリフェニル-N' - (9' -アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
6. N, N, N' -トリフェニル-N' - (10' -フェニル-9' -アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
7. N, N, N' -トリフェニル-N' - (9' -フェナントリニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
8. N, N, N' -トリフェニル-N' - (9' , 9' -ジメチル-9' H-フルオレン-2' -イル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
9. N, N, N' -トリフェニル-N' - (1' -ビニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
10. N, N, N' -トリフェニル-N' - (1' -ナフチル) - 5-フェニル-1, 4-ジアミノナフタレン
11. N, N, N' -トリフェニル-N' - (1' -ナフチル) - 5, 8-ジフェニル-1, 4-ジアミノナフタレン
12. N, N, N' -トリフェニル-N' - (4' -フェニル-1' -ナフチル) - 5, 8-ジフェニル-1, 4-ジアミノナフタレン
13. N, N, N' -トリ (4' -メチルフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
14. N, N, N' -トリ (4' -メチルフェニル) -

- N' - (2" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
15. N, N, N' -トリ (4' -メチルフェニル) - N' - (9' -アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
16. N, N, N' -トリ (3' -メチルフェニル) - N' - (10' -フェニル-9' -アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
17. N, N, N' -トリ (4' -シクロヘキシルフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
18. N, N, N' -トリ (4' -フェニルフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
19. N, N, N' -トリ (4' -フェニルフェニル) - N' - (2" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
20. N, N, N' -トリ (4' -フェニルフェニル) - N' - (9" -アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
- 【0027】21. N, N, N' -トリ (4' -フェニルフェニル) - N' - (10" -フェニル-9" -アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
22. N, N, N' -トリ (3' -メトキシフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
23. N, N, N' -トリ (2' -フェニルフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
24. N, N, N' -トリ (2' -フェニルフェニル) - N' - (2" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
25. N, N, N' -トリ (2' -シクロヘキシルフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
26. N, N, N' -トリ (2' -シクロヘキシルフェニル) - N' - (9" -アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
27. N, N, N' -ジフェニル-N' - (4' -フェニルフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
28. N, N' -ジフェニル-N' - (4' -フェニルフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
29. N, N, N' -ジフェニル-N' - (2' -フェニルフェニル) - N' - (1" -ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン
30. N, N, N' -ジフェニル-N' - (2' -フェニルフェニル) - N' - (9" -フェナントリニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

31. N, N'-ジフェニル-N' - (2' - フェニルフェニル) - N' - (10' - フェニル-9' - アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

32. N, N'-ジフェニル-N' - (4' - シクロヘキシルフェニル) - N' - (1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

33. N-フェニル-N- (4' - メチルフェニル) - N' - (4" - フェニルフェニル) - N' - (1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

34. N-フェニル-N- (4' - メトキシフェニル) - N' - (2" - フェニルフェニル) - N' - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

35. N-フェニル-N- (2' - メトキシフェニル) - N' - (2" - フェニルフェニル) - N' - (9" - アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

36. N-フェニル-N- (2' - フルオロフェニル) - N' - (4" - フルオロフェニル) - N' - (9" - , 9" - ジメチル-9" H-フルオレン-2" - イル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

37. N-フェニル-N- (2' - n-プロトキシフェニル) - N' - (2" - シクロヘキシルフェニル) - N' - (1' - ビレニル) - 5-フェニル-1, 4-ジアミノナフタレン

38. N, N'-ジフェニル-N', N' - ジ (1' - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

39. N, N'-ジフェニル-N', N' - ジ (2' - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

40. N, N'-ジフェニル-N' - (1' - ナフチル) - N' - (2" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

【0028】 41. N, N'-ジフェニル-N' - (1' - ナフチル) - N' - (9" - アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

42. N, N'-ジフェニル-N' - (1' - ナフチル) - N' - (9" - フェナントレニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

43. N, N'-ジフェニル-N' - (1' - ナフチル) - N' - (4" - フェニル-1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

44. N, N'-ジ (2' - フェニルフェニル) - N', N' - ジ (1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

45. N, N'-ジ (4' - シクロヘキシルフェニル) - N', N' - ジ (1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

46. N, N'-ジ (4' - フェニルフェニル) - N', N' - ジ (9" , 9" - ジフェニル-9" H-フルオレン-2" - イル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

47. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (1' - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

48. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (2' - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

49. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (9' - アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

50. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (10' - フェニル-9' - アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

51. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (10' - メチル-9' - アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

52. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (9' - フェナントレニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

53. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (1' - ビレニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

54. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (9' , 9' - ジフェニル-9' H-フルオレン-2' - イル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

55. N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ (9' , 9' - ジメチル-9' H-フルオレン-2' - イル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

56. N, N' - ジフェニル-N' - (1" - ナフチル) - N' - (9" - アントラセニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

57. N, N' - ジフェニル-N' - (1" - ナフチル) - N' - (2" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

58. N, N' - ジフェニル-N' - (2" - ナフチル) - N' - (9" - フェナントレニル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

59. N, N' - ジフェニル-N' - (1" - ビレニル) - N' - (1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

60. N, N' - ジフェニル-N' - (1" - ナフチル) - N' - (9" , 9" - ジメチル-9" H-フルオレン-2" - イル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

【0029】 61. N, N' - ジ (4' - メチルフェニル) - N, N' - ジ (1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

62. N, N' - ジ (4' - メチルフェニル) - N, N' - ジ (2" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

63. N, N' - ジ (4' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

64. N, N' - ジ (4' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (2" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

65. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (1" - ナフチル) - 1, 4-ジアミノナフタレン

66. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N,



N' - ジ (2" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

67. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (9' - フェナントレン) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

68. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (9" - アントラセニル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

69. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (10" - フェニル - 9" - アントラセニル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

70. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (1" - ビレニル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

71. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (9", 9" - ジメチル - 9" H - フルオレン - 2" - イル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

72. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (1" - ナフチル) - 5 - フェニル - 1, 4 - ジアミノナフタレン

73. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (2" - ナフチル) - 5 - フェニル - 1, 4 - ジアミノナフタレン

74. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (1" - ナフチル) - 5, 8 - ジフェニル - 1, 4 - ジアミノナフタレン

75. N, N' - ジ (2' - フェニルフェニル) - N, N' - ジ (2" - ナフチル) - 5, 8 - ジフェニル - 1, 4 - ジアミノナフタレン

76. N, N' - ジ (4' - メトキシフェニル) - N, N' - ジ (1" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

77. N, N' - ジ (4' - メトキシフェニル) - N, N' - ジ (2" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

78. N, N' - ジ (4' - tert-ブチルフェニル) - N, N' - ジ (1" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

79. N, N' - ジ (2' - tert-ブチルフェニル) - N, N' - ジ (9' - フェナントレン) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

80. N, N' - ジ (2' - tert-ブチルフェニル) - N, N' - ジ (1" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

【0030】81. N, N, N' - トリ (1' - ナフチル) - N' - フェニル - 1, 4 - ジアミノナフタレン  
82. N, N, N' - トリ (2' - ナフチル) - N' - フェニル - 1, 4 - ジアミノナフタレン

83. N, N - ジ (1' - ナフチル) - N' - フェニル - N' - (2" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

ン

84. N, N - ジ (1' - ナフチル) - N' - フェニル - N' - (9" - アントラセニル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

85. N, N - ジ (1' - ナフチル) - N' - フェニル - N' - (9" - フェナントレン) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

86. N, N - ジ (2' - ナフチル) - N - フェニル - N' - (10" - フェニル - 9" - フェナントレン) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

87. N, N' - ジ (1' - ナフチル) - N - フェニル - N' - (2" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

88. N, N' - ジ (1' - ナフチル) - N - フェニル - N' - (9" - アントラセニル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

89. N, N' - ジ (1' - ナフチル) - N - フェニル - N' - (9" - フェナントレン) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

90. N, N' - ジ (2' - ナフチル) - N - フェニル - N' - (1" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

91. N, N' - ジ (9' - フェナントレン) - N - フェニル - N' - (1" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

92. N, N, N', N' - テトラ (1" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

93. N, N, N', N' - テトラ (2" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

94. N, N, N', N' - テトラ (9', 9' - ジメチル - 9' H - フルオレン - 2" - イル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

95. N, N, N', N' - テトラ (9', 9' - ジフェニル - 9' H - フルオレン - 2" - イル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

96. N, N, N', N' - テトラ (9' - フェナントレン) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

97. N, N, N', N' - テトラ (2' - アントラセニル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

98. N, N - ジ (1' - ナフチル) - N', N' - ジ (2" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

99. N, N - ジ (1' - ナフチル) - N', N' - ジ (9", 9" - ジメチル - 9" H - フルオレン - 2" - イル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

100. N, N' - ジ (1' - ナフチル) - N, N' - ジ (2" - ナフチル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

【0031】101. N, N' - ジ (1' - ナフチル) - N, N' - ジ (9", 9" - ジメチル - 9" H - フルオレン - 2" - イル) - 1, 4 - ジアミノナフタレン

102. N, N' - ジ (2' - ナフチル) - N, N' - ジ

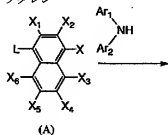
(9"-フェナントレン)-1, 4-ジアミノナフタレン

103. N, N' -ジ(4'-フェニル-1'-ナフチル)-N, N'-(1'-ビレニル)-1, 4-ジアミノナフタレン

104. N, N, N' -トリ(1'-ナフチル)-N'-(2'-ナフチル)-1, 4-ジアミノナフタレン

105. N, N, N' -トリ(1'-ナフチル)-N'-(1'-ビレニル)-1, 4-ジアミノナフタレン

106. N, N, N' -トリ(2'-ナフチル)-N'-(9", 9"-ジメチル-9"H-フルオレン-2"-イル)-1, 4-ジアミノナフタレン



【0034】(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>、X<sub>5</sub>およびX<sub>6</sub>、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>およびAr<sub>4</sub>は前述の意味を表し、XおよびLは塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基を表す)

【0035】すなわち、一般式(A)で表されるハロゲン化ナフタレン化合物にAr<sub>1</sub>-NH-Ar<sub>2</sub>を作用させて、一般式(B)で表される化合物とし、その後、Ar<sub>3</sub>-NH-Ar<sub>4</sub>を作用させて、一般式(1)で表されるアミン化合物を製造することができる。尚、一般式

(A)で表されるハロゲン化ナフタレン化合物および一般式(B)で表される化合物とジアルールアミンの反応は、一般式(A)で表されるハロゲン化ナフタレン化合物と、ジアルールアミンを銅触媒またはパラジウム触媒、および塩基の存在下に反応させる方法により製造することができる。

【0036】次に本発明の有機電界発光素子について説明する。本発明の有機電界発光素子は、一対の電極間に、一般式(1)で表されるアミン化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなるものである。有機電界発光素子は、通常一対の電極間に少なくとも1

107. N-(1'-ナフチル)-N-(9", 9"-ジメチル-9"H-フルオレン-2"-イル)-N'-(9"-フェナントレン)-N'-(1'-ビレニル)-1, 4-ジアミノナフタレン

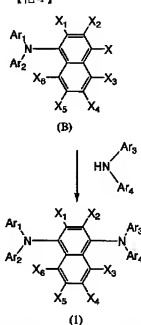
108. N-(1'-ナフチル)-N-(3'-フルオランテニル)-N'-フェニル-N'-(5"-アセナフテニル)-1, 4-ジアミノナフタレン

【0032】本発明の一般式(1)で表されるアミン化合物は其自体公知の方法により製造することができる。

一般式(1)で表されるアミン化合物の製造(化4)

【0033】

【化4】



種の発光成分を含有する発光層を少なくとも一層挟持してなるものである。発光層に使用する化合物の正孔注入および正孔輸送、電子注入および電子輸送の各機能レベルを考慮し、所望に応じて、正孔注入成分を含有する正孔注入輸送層および/または電子注入輸送成分を含有する電子注入輸送層を設けることもできる。

【0037】例えば、発光層に使用する化合物の正孔注入機能、正孔輸送機能および/または電子注入機能、電子輸送機能が良好な場合には、発光層が正孔注入輸送層および/または電子注入輸送層を兼ねた型の素子構成として一層型の素子構成とすることができる。また、発光層が正孔注入機能および/または正孔輸送機能に乏しい場合には発光層の陽極側に正孔注入輸送層を設けた二層型の素子構成、発光層が電子注入機能および/または電子輸送機能に乏しい場合には発光層の陰極側に電子注入輸送層を設けた二層型の素子構成とすることができる。さらには発光層を正孔注入輸送層と電子注入輸送層と挟み込んだ構成の三層型の素子構成とすることも可能である。

【0038】また、正孔注入輸送層、電子注入輸送層および発光層のそれぞれの層は、一層構造であっても多層

構造であってもよく、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれの層において、注入機能を有する層と輸送機能を有する層を別々に設けて構成することもできる。

【0039】本発明の有機電界発光素子において、一般式(1)で表されるアミン化合物は、正孔注入輸送層および/または発光層の構成成分として使用することが好ましく、正孔注入輸送層の構成成分として使用することがより好ましい。本発明の有機電界発光素子において、一般式(1)で表されるアミン化合物は、単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

【0040】本発明の有機電界発光素子の構成としては、特に限定されるものではないが、例えば、(A) 陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図1)、(B) 陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極型素子(図2)、(C) 陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図3)、(D) 陽極/発光層/陰極型素子(図4)、などを挙げることができる。さらには、発光層を電子注入輸送層で挟み込んだ形の(E) 陽極/正孔注入輸送層/電子注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図5)とすることもできる。また、(D)の型の素子構成としては、発光層として発光成分を一層形態で一つの電極間に挟持させた型の素子、

(F) 発光層として正孔注入輸送成分、発光成分および電子注入成分を混合させた一層形態で一つの電極間に挟持させた型の素子(図6)、(G) 発光層として正孔注入輸送成分および発光成分を混合させた一層形態で一つの電極間に挟持させた型の素子(図7)、(H) 発光層として発光成分および電子注入成分を混合させた一層形態で一つの電極間に挟持させた型の素子(図8)のいずれであってもよい。

【0041】本発明の有機電界発光素子は、これらの素子構成に限定されるものではなく、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層を複数設けることも可能である。また、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層を発光層との間に、正孔注入輸送成分と発光成分の混合層および/または発光層と電子注入輸送層との間に、発光成分と電子注入輸送成分の混合層を設けることもできる。

【0042】好ましい有機電界発光素子の構成は、(A) 型素子、(B) 型素子、(E) 型素子、(F) 型素子または(G) 型素子であり、より好ましくは、(A) 型素子、(B) 型素子または(G) 型素子である。

【0043】以下、本発明の有機電界発光素子の構成要素に関し、詳細に説明する。なお、例として(図1)に示す(A) 陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子を取り上げて説明する。(図1)において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入輸送層、4は発光層、5は電子注入輸送層、6は陰極、7は電源を示

す。

【0044】本発明の有機電界発光素子は基板1に支持されていることが好ましく、基板としては、特に限定されるものではないが、透明ないし半透明である基板が好ましく、材質としては、ソーダライムガラス、ボロシリケートガラス等のガラスおよびポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等の透明性高分子が挙げられる。また、半透明プラスチックシート、石英、透明セラミックスあるいはこれらを組み合わせた複合シートからなる基板を使用することもできる。さらに、基板に、例えば、カラーフィルタ膜、色変換膜、誘電体反射膜を組み合わせて、発光色をコントロールすることもできる。

【0045】陽極2としては、仕事関数の比較的大きい金属、合金または導電性化合物を電極材料として使用することが好ましい。陽極に使用する電極材料としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タンタム系、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化錫( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛、ITO(インジウム・チン・オキサイド: Indium Tin Oxide)、ポリチオフェン、ポリピロールなどを挙げることができる。これらの電極材料は単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0046】陽極は、これらの電極材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の方法により、基板の上に形成することができる。また、陽極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。陽極のシート電気抵抗は、好ましくは、数百 $\Omega/\square$ 以下、より好ましくは、 $5\sim 500\Omega/\square$ 程度に設定する。陽極の厚みは使用する電極材料の材質にもよるが、一般に、 $5\sim 100\text{nm}$ 程度、より好ましくは、 $10\sim 500\text{nm}$ 程度に設定する。

【0047】正孔注入輸送層3は、陽極からの正孔(ホール)の注入を容易にする機能、および注入された正孔を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。本発明の電界発光素子の正孔注入輸送層は、一般式(1)で表されるアミン化合物および/または他の正孔注入輸送機能を有する化合物(例えば、フタロシアニン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールメタン誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾールなど)を少なくとも1種使用して形成することができる。正孔注入輸送機能を有する化合物は、単独で使用してもよく、または複数併用してもよい。

【0048】本発明の有機電界発光素子は、好ましくは、正孔注入輸送層に一般式(1)で表されるアミン化合物を含有する。本発明の有機電界発光素子において使

用することができる本発明の一般式 (1) で表されるアミン化合物以外の正孔注入輸送機能を有する化合物としては、トリアリールアミン誘導体 (例えば、4, 4'-ビス [N-フェニル-N-(4'-メチルフェニル) アミノ] ビフェニル、4, 4'-ビス [N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル) アミノ] ビフェニル、4, 4'-ビス [N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル) アミノ] ビフェニル、4, 4'-ビス [N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル) アミノ] ビフェニル、4, 4'-ビス [N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル) アミノ] ビフェニル、1, 1'-ビス [4'-[N, N-ジ(4'-メチルフェニル) アミノ] フェニル] シクハキサン、9, 10-ビス [N-(4'-メチルフェニル)-N-(4'-n-ブチルフェニル) アミノ] フェナントレン、3, 8-ビス (N, N-ジフェニルアミノ) -6-フェニルフェナントリジン、4-メチル-N, N-ビス [4', 4'-ビス [N', N'-ジ(4-メチルフェニル) アミノ] ビフェニル-4-イル] アニリン、N, N'-ビス [4-(ジフェニルアミノ) フェニル] -N, N'-ジフェニル-1, 3-ジアミノベンゼン、N, N'-ビス [4-(ジフェニルアミノ) フェニル] -N, N'-ジフェニル-1, 4-ジアミノベンゼン、5, 5'-ビス [4-(ビス [4-メチルフェニル) アミノ] フェニル-2, 2': 5', 2''-ターチオフェン、1, 3, 5-トリス (ジフェニルアミノ) ベンゼン、4, 4', 4''-トリス (N-カルバゾリル) トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス [N, N-ビス (4''-tert-ブチルフェニル-4''-イル) アミノ] トリフェニルアミン、1, 3, 5-トリス [N-(4'-ジフェニルアミノ) ベンゼン] など、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルbazol およびその誘導体がより好ましい。

【0049】一般式(1)で表されるアミン化合物と他の正孔注入機能を有する化合物を併用する場合、正孔注入輸送層中に占める一般式(1)で表されるアミン化合物の含有量は、好ましくは、0.1重量%以上、より好ましくは、0.5〜99.9重量%、さらに好ましくは3〜97重量%である。

【0050】発光層4は、正孔および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する化合物を含有する層である。発光層は、一般式(1)で表されるアミン化合物および/または他の発光機能を有する化合物を少なくとも一種用いて形成することができる。

【0051】一般式(1)で表されるアミン化合物以外の発光機能を有する化合物としては、例えば、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体、ジケトピロピロール誘導体、多環芳香族化合物(例えば、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デ

カサイクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、9, 10-ジフェニルアントラセン、9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、1, 4-ビス(9'-エチニルアントセニル)ペンゼン、4, 4'-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ビフェニル、ジペンソ[f, f']ジインデノ[1,2,3-cd:1',2',3'-1c]ペリレン誘導体、トリアリールアミン誘導体(例えば、正孔注入輸送機能を有する化合物として前述した化合物を挙げることができる)、有機金属錯体(例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(10-ペンソ[h]キノリノラート)ベリリウム、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの亜鉛塩、4-ヒドロキシアクリジンの亜鉛塩、3-ヒドロキシフラボンの亜鉛塩、5-ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5-ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩)、スチルベン誘導体(例えば、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル、4, 4'-ビス[1, 1, 2-トリフェニル]エチニル]ビフェニル)、クマリン誘導体(例えば、クマリン1、クマリン6、クマリン7、クマリン30、クマリン106、クマリン138、クマリン151、クマリン152、クマリン153、クマリン307、クマリン311、クマリン314、クマリン334、クマリン338、クマリン343、クマリン504)、ピラン誘導体(例えば、DCM1、DCM2)、オキサゾン誘導体(例えば、ナイルレッド)、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ポリ-N-ビニルカルバマールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニルおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニルおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリエチレンビニレンおよびその誘導体等を挙げることができる。一般式(1)で表されるアミン化合物以外の発光機能を有する化合物としては、アクリル誘導体、キナクリドン誘導体、多環芳香族化合物、トリアリールアミン誘導体、有機金属錯体およびスチルベン誘導体が好ましい、多環芳香族化合物、有機金属錯体がより好ましい。

【0052】本発明の有機電界発光素子は、発光層に一般式(1)で表されるアミン化合物を含有していることが好ましい。一般式(1)で表されるアミン化合物と一般式(1)で表されるアミン化合物以外の発光機能をも有する化合物を併用する場合、発光層中に占める一般式(1)で表されるアミン化合物の割合は、好ましくは、0.001~99.999重量%に調節する。また、発光層は、*J. Appl. Phys.* 65, 3610 (1989)、特開平5-



ート) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノレート)

(2, 6-ジフェニルフェノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノレート) (2, 4, 6-トリフェニルフェノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノレート) (2, 4, 6-トリメチルフェノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノレート) (2, 4, 5, 6-テトラメチルフェノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノレート) (1-ナフトレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノレート) (2-ナフトレート) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノレート) (2-フェニルフェノレート) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノレート)

(3-フェニルフェノレート) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノレート) (4-フェニルフェノレート) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノレート) (3, 5-ジメチルフェノレート) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノレート) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノレート) アルミニウム、

【0059】ビス (2-メチル-8-キノリノレート) アルミニウム-μ-オキソ-ビス (2-メチル-8-キノリノレート) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノレート) アルミニウム-μ-オキソ-ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-4-エチル-8-キノリノレート) アルミニウム-μ-オキソ-ビス (2-メチル-4-エチル-8-キノリノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノレート) アルミニウム-μ-オキソ-ビス (2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-5-シアノ-8-キノリノレート) アルミニウム-μ-オキソ-ビス (2-メチル-5-シアノ-8-キノリノレート) アルミニウム、ビス (2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノレート) アルミニウム-μ-オキソ-ビス (2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノレート) アルミニウムを挙げることができる。電子注入機能を有する化合物は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

【0060】陰極6としては、比較的仕事関数の小さい金属、合金または導電性化合物を電極材料として使用することが好ましい。陰極に使用する電極材料としては、例えば、リチウム、リチウム-インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム-カルシウム合金、カルシウム、マグネシウム、マグネシウム-鉛合金、マグネシウム-インジウム合金、インジウム、ルテチウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、アルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-カルシウム合金、アルミニウム-マグネシウム合金、グラファイト薄を挙げることが

できる。これらの電極材料は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

【0061】陰極はこれらの電極材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法により電子注入輸送層の上に形成することができる。また、陰極は一層構造であってもよく、多層構造であってもよい。陰極のシート電気抵抗は数百Ω/□以下とするのが好ましい。陰極の厚みは、使用する電極材料にもよるが、通常5~1000nm、好ましくは、10~500nmとする。本発明の有機電界発光素子の発光を高率よく取り出すために、陽極または陰極の少なくとも一方の電極は、透明ないし半透明であることが好ましく、一般に、発光光の透過率が70%以上となるように陽極または陰極の材料、厚みを設定することが好ましい。

【0062】また、本発明の有機電界発光素子は、正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の少なくとも一層中に、一重項酸素クエンチャーを含有してもよい。一重項酸素クエンチャーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ルブレン、ニッケル錯体、ジフェニルメタンベンゾフランが挙げられ、好ましくは、ルブレンである。一重項酸素クエンチャーが含有されている層としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、発光層または正孔注入輸送層であり、より好ましくは、正孔注入輸送層である。尚、正孔注入輸送層に一重項酸素クエンチャーを含有させる場合、正孔注入輸送層中に均一に含有させてもよく、正孔注入輸送層と隣接する層(例えば、発光層、発光機能を有する電子注入輸送層)の近傍に含有させてもよい。一重項酸素クエンチャーの含有量としては、含有される層(例えば、正孔注入輸送層)を構成する全重量の0.01~50重量%、好ましくは、0.05~30重量%、より好ましくは、0.1~20重量%である。

【0063】正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の形成方法に関しては、特に限定されるものではなく、例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法(例えば、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、ラングミュア・プロジェクト法、インクジェット法)を使用することができる。真空蒸着法により正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層を形成する場合、真空蒸着の条件は、特に限定されるものではないが、通常、10<sup>-5</sup>Torr程度以下の真空下で、50~500℃程度の基板温度で、0.005~50nm/sec程度の蒸着速度で実施することが好ましい。この場合、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層は、真空下で、連続して形成することが好ましい。連続で形成することにより諸特性に優れた有機電界発光素子を製造することが可能となる。真空蒸着法による、正孔注入輸送層、発光層、電

子注入輸送層等の各層を、複数の化合物を使用して形成する場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して、共蒸着することが好ましい。

【0064】溶液塗布法により各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等とを、溶媒に溶解または分散させて塗布液とする。溶媒としては、例えば、有機溶媒（ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロトルエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、アニソール等のエーテル系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒）、水を挙げることができる。溶媒は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の各層の成分を溶媒に分散させる場合には、分散方法として、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシーカー、アトライター、ホモジナイザー等を使用して微粒子状に分散する方法を使用することができる。

【0065】また、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層に使用しうるバインダー樹脂としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエミド、ポリアミドイミド、ポリバラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサライド、ポリエーテルスルホン、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリエチレンビニレンおよびその誘導体などの高分子化合物を挙げることができる。バインダー樹脂は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。塗布液の濃度は、特に限定されるものではないが、実施する塗布法により所望の厚みを作製するに適した濃度範囲に設定することができ、通常、0.1～50重量%、好ましくは、1～30重量%に設定する。バインダー樹脂を使用する場合、その使用量は特に限定されるものではないが、通常、正孔注入輸

送層、発光層、電子注入輸送層等の各層を形成する成分とバインダー樹脂の総量に対してバインダー樹脂の含有率が（一層型の素子を形成する場合には各成分の総量に対して）、5～99.9重量%、好ましくは、10～99.9重量%となるように使用する。

【0066】正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層の膜厚は、特に限定されるものではないが、通常、5nm～5μmとする。

【0067】また、上記の条件で作製した本発明の有機電界発光素子は、酸素や水分等との接触を防止する目的で、保護層（封止層）を設けたり、また、素子を不活性物質中（例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト含有フルオロカーボン油）に封入して保護することができる。保護層に使用する材料としては、例えば、有機高分子材料（例えば、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、ポリスチレン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエミド、ポリアミドイミド、ポリバラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサライド）、無機材料（例えば、ダイアモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物）、さらには、光硬化性樹脂を挙げることができる。保護層に使用する材料は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。保護層は一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

【0068】また、本発明の有機電界発光素子は、電極に保護膜として金属酸化物膜（例えば、酸化アルミニウム膜）、金属フッ化膜を設けることもできる。本発明の有機電界発光素子は、陽極の表面に界面層（中間層）を設けることもできる。界面層の材質としては、有機リン化合物、ポリシラン、芳香族アミン誘導体、フクロシアニン誘導体等を挙げることができる。さらに、電極、例えば、陽極はその表面を、酸、アンモニア/過酸化水素、あるいはプラズマで処理して使用することもできる。

【0069】本発明の有機電界発光素子は、通常、直流駆動型の素子として使用することができるが、交流駆動型の素子としても使用することができる。また、本発明の有機電界発光素子は、セグメント型、単純マトリック駆動型等のパッシブ駆動型であってもよく、TFT（薄膜トランジスタ）型、MIM（メタル-インスレーター-メタル）型等のアクティブ駆動型であってもよい。駆動電圧は通常、2～30Vである。本発明の有機電界発光素子は、パネル型光源（例えば、時計、液晶パネル等のバックライト）、各種の発光素子（例えば、LED等の発光素子の代替）、各種の表示素子（例えば、情報表示素子（パソコンモニター、携帯電話・携帯端末用表示素子））、各種の標識、各種のセンサーなどに使用することができる。

【0070】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0071】実施例1：例示化合物20の製造

1, 4-ジプロモナフタレン5.72g (0.02mol)、N, N-ジ(4-フェニルフェニル)アミン6.42g (0.02mol)、ナトリウム-tert-ブトキシド2.64g (0.0276mol)、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン0.047g (1.75mmol)、酢酸パラジウム49mg (0.22mmol) およびトルエン35gよりなる混合物を窒素気流下で80℃に加熱し、さらに同温度で3時間加熱撹拌を行った。その後、反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別し、ろ液を洗浄した後、トルエン相より減圧下にトルエンを留去した。その後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに、トルエン/ヘキサンより再結晶し、目的とするN, N-ジ(4'-フェニルフェニル)-1-アミノ-4-プロモナフタレンを淡黄色結晶として6.73g (0.0128mol) 得た。次に、N, N-ジ(4'-フェニルフェニル)-1-アミノ-4-プロモナフタレン5.26g (0.01mol)、N-(4-フェニルフェニル)-N-(9'-アントラセニル)アミン3.80g (0.011mol)、ナトリウム-tert-ブトキシド1.32g (0.0138mol)、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン0.024g (0.875mmol)、酢酸パラジウム25mg (0.11mmol) およびトルエン20gよりなる混合物を窒素気流下で80℃に加熱し、さらに同温度で4時間加熱撹拌を行った。その後、反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別し、ろ液を洗浄した後、トルエン相より減圧下にトルエンを留去した。その後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに、トルエン/ヘキサンより3回再結晶し、目的とする例示化合物20の化合物を淡黄色結晶として6.16g (7.8mmol) 得た。

【0072】実施例2：例示化合物56の製造

実施例1において、N, N-ジ(4-フェニルフェニル)アミン6.42g (0.02mol) およびN-(4-フェニルフェニル)-N-(9'-アントラセニル)アミン3.80g (0.011mol) を使用する代わりに、N-フェニル-N-(1'-ナフチル)アミン4.38g およびN-フェニル-N-(9'-アントラセニル)アミン2.96g (0.011mol) を使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物56の化合物を淡黄色結晶として4.46g (7.29mmol) 得た。

【0073】実施例3：例示化合物38の製造

実施例1において、N, N-ジ(4-フェニルフェニル)アミン6.42g (0.02mol) およびN-

(4-フェニルフェニル)-N-(9'-アントラセニル)アミン3.80g (0.011mol) を使用する代わりに、N, N-ジフェニルアミン3.38g (0.02mol) およびN, N-ジ(1'-ナフチル)アミン2.96g (0.011mol) を使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物38の化合物を淡黄色結晶として3.93g (6.99mmol) 得た。

【0074】実施例4：例示化合物47の製造

1, 4-ジプロモナフタレン5.72g (0.02mol)、N-フェニル-N-(1'-ナフチル)アミン8.76g (0.04mol)、ナトリウム-tert-ブトキシド5.4g (0.055mol)、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン0.48g (1.75mmol)、酢酸パラジウム49mg (0.22mmol) およびトルエン35gよりなる混合物を窒素気流下で80℃に加熱し、さらに同温度で3時間加熱撹拌を行った。その後反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別し、ろ液を水洗した後、トルエン相より減圧下にトルエンを留去した。その後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに、トルエン/ヘキサンより3回再結晶し、目的とする例示化合物47の化合物を淡黄色結晶として4.1g (7.30mmol) 得た。

【0075】実施例5：例示化合物41の製造

実施例1において、N, N-ジ(4-フェニルフェニル)アミン6.42g (0.02mol) およびN-(4-フェニルフェニル)-N-(9'-アントラセニル)アミン3.80g (0.011mol) を使用する代わりに、N, N-ジフェニルアミン3.38g (0.02mol) およびN-(1'-ナフチル)-N-(9'-アントラセニル)アミン3.51g (0.011mol) を使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物41を淡黄色結晶として3.86g (6.31mmol) 得た。

【0076】実施例6：例示化合物57の製造

実施例1において、N, N-ジ(4-フェニルフェニル)アミン6.42g (0.02mol) およびN-(4-フェニルフェニル)-N-(9'-アントラセニル)アミン3.80g (0.011mol) を使用する代わりに、N-フェニル-N-(1'-ナフチル)アミン4.38g (0.02mol) およびN-フェニル-N-(2'-ナフチル)アミン2.41g (0.011mol) を使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物57を淡黄色結晶として3.77g (6.71mmol) 得た。

【0077】実施例7：例示化合物1の製造

実施例1において、N, N-ジ(4-フェニルフェニル)アミン6.42g (0.02mol) およびN-(4-フェニルフェニル)-N-(9'-アントラセニル)アミン3.80g (0.011mol) を使用する



代わりに、N, N-ジフェニルアミン 3.38 g (0.02 mol) および N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミン 2.41 g (0.011 mol) を使用した以外は、実施例 1 に記載の操作に従い、例示化合物 1 を淡黄色結晶として 3.94 g (7.70 mmol) 得た。

#### 【0078】実施例 8：例示化合物 81 の製造

実施例 1 において、N, N-ジ(4-フェニルフェニル)アミン 6.42 g (0.02 mol) および N-(4-フェニルフェニル)-N-(9'-アントラセニル)アミン 3.80 g (0.011 mol) を使用する代わりに、N, N-ジ(1'-ナフチル)アミン 5.38 g (0.02 mol) および N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミン 2.41 g (0.011 mol) を使用した以外は、実施例 1 に記載の操作に従い、例示化合物 81 を淡黄色結晶として 4.16 g (6.80 mmol) 得た。

#### 【0079】実施例 9：例示化合物 92 の製造

実施例 4 において、N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミン 8.76 g (0.04 mol) を使用する代わりに、N, N-ジ(1-ナフチル)アミン 10.16 g (0.04 mol) を使用した以外は、実施例 4 に記載の操作に従い、例示化合物 92 を淡黄色結晶として 3.44 g (5.20 mmol) 得た。

#### 【0080】実施例 10：例示化合物 105 の製造

実施例 1 において、N, N-ジ(4-フェニルフェニル)アミン 6.42 g (0.02 mol) および N-(4-フェニルフェニル)-N-(9'-アントラセニル)アミン 3.80 g (0.011 mol) を使用する代わりに、N, N-ジ(1-ナフチル)アミン 5.38 g (0.02 mol) および N-(1-ナフチル)-N-(1'-ビニル)アミン 3.77 g (0.011 mol) を使用した以外は、実施例 1 に記載の操作に従い、例示化合物 105 を淡黄色結晶として 5.08 g (6.90 mmol) 得た。

#### 【0081】参考例 1：特開平 8-87122 号公報記載のナフタレン誘導体の製造

9, 10-ジプロモ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロアントラセン 6.80 g (0.02 mol)、N-フェニル-N-(4-メチルフェニル)アミン 7.32 g (0.04 mol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 5.4 g (0.055 mol)、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン 0.48 g (1.75 mmol)、酢酸パラジウム 4.9 mg (0.22 mmol) およびトルエン 35 g よりなる混合物を 80℃ に加熱し、同温度で 6 時間加熱撹拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却し、不溶解物をろ別し、ろ液を水洗した後、トルエンを減圧下に留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらにトルエン/ヘキサンより 2 回再結晶を行い、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ

(4'-メチルフェニル)-9, 10-ジアミノ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロアントラセン 3.95 g (7.26 mmol) を得た。

#### 【0082】実施例 11：有機電界発光素子の作製

厚さ 200 nm の ITO 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリーン (フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスをを用いて乾燥し、さらに UV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を  $3 \times 10^{-6}$  Torr に減圧した。まず、ITO 透明電極上に、例示化合物 47 の化合物を蒸着速度 0.2 nm/sec で 75 nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層を形成した。次に、正孔注入輸送層の上にトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 0.2 nm/sec で 200 nm の厚さに共蒸着 (重量比 10:1) して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、50℃、乾燥雰囲気下、10 mA/cm<sup>2</sup> の定電流密度で連続駆動させた。初期には、5.9 V、輝度 510 cd/m<sup>2</sup> の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は 610 時間であった。

#### 【0083】実施例 12~19：有機電界発光素子の作製

実施例 11 において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物 1 の化合物を使用する代わりに、例示化合物 20 の化合物 (実施例 12)、例示化合物 38 の化合物 (実施例 13)、例示化合物 56 の化合物 (実施例 14)、例示化合物 41 の化合物 (実施例 15)、例示化合物 57 の化合物 (実施例 16)、例示化合物 1 の化合物 (実施例 17)、例示化合物 81 の化合物 (実施例 18)、例示化合物 92 の化合物 (実施例 19) を使用した以外は、実施例 11 に記載の操作に従い、有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を (第 1 表) (表 1) に示した。

#### 【0084】比較例 1

実施例 11 において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物 47 の化合物を使用する代わりに、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニルを使用した以外は実施例 11 に記載の操作に従い、有機電界発光素子を作製した。素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を (第 1 表) (表 1) に示した。

#### 【0085】比較例 2

実施例 11 において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物 47 の化合物を使用する代わりに、9, 9-

ジメチル-2, 7-ビス (N, N-ジフェニルアミノ) フルオレンを使用し以外は実施例 11 に記載の操作に従い、有機電界発光素子を作製した。素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を (第 1 表) (表 1) に示した。

#### 【0086】比較例 3

実施例 11 において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物 47 の化合物を使用する代わりに、参考例 1

で製造した特開平 8-87122 号公報に記載された化合物を使用し以外は、実施例 11 に記載の操作に従い、有機電界発光素子を作成した。素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を (第 1 表) (表 1) に示した。

#### 【0087】

#### 【表 1】

第 1 表

有機電界発光素子	初期特性 (50°C)		半減期 (50°C)
	輝度 (cd/cm <sup>2</sup> )	電圧 (V)	
実施例 12	530	5.8	590
実施例 13	550	5.9	540
実施例 14	520	5.8	580
実施例 15	510	6	550
実施例 16	520	6	490
実施例 17	510	6.1	460
実施例 18	540	5.9	610
実施例 19	530	5.8	590
比較例 1	300	6.6	5
比較例 2	450	6.5	100
比較例 3	430	5.8	240

【0088】実施例 20：有機電界発光素子の作製  
厚さ 200 nm の ITO 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリーン (フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらに UV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を  $3 \times 10^{-6}$  Torr に減圧した。まず、ITO 透明電極上に、ポリ (チオフェン-2, 5-ジイル) を蒸着速度 0.1 nm/sec で、20 nm の厚さに蒸着し、第 1 正孔注入輸送層を形成した。次いで、例示化合物 20 の化合物を蒸着速度 0.2 nm/sec で 55 nm の厚さに蒸着し、第 2 正孔注入輸送層を形成した。次に、正孔注入輸送層の上にトリス (8-キノリノラート) アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 0.2 nm/sec で 200 nm の厚さに共蒸着 (重量比 10:1) して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、10 mA/cm<sup>2</sup> の定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.0 V、輝度 510 cd/m<sup>2</sup> の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は 1300 時間であった。

【0089】実施例 21：有機電界発光素子の作製  
厚さ 200 nm の ITO 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリーン (フルウチ化学

製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらに UV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を  $3 \times 10^{-6}$  Torr に減圧した。まず、ITO 透明電極上に、4, 4', 4"-トリス [N-(3"-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ] トリフェニルアミンを蒸着速度 0.1 nm/sec で、50 nm の厚さに蒸着し、第 1 正孔注入輸送層を形成した。次いで、例示化合物 57 の化合物とルブレンを、異なる蒸着源から、蒸着速度 0.2 nm/sec で 20 nm の厚さに共蒸着 (重量比 10:1) し、第 2 正孔注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。次いで、その上にトリス (8-キノリノラート) アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 0.2 nm/sec で 200 nm の厚さに共蒸着 (重量比 10:1) して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、10 mA/cm<sup>2</sup> の定電流密度で連続駆動させた。初期には、5.9 V、輝度 520 cd/m<sup>2</sup> の黄色の発光が確認された。輝度の半減期は 1500 時間であった。

【0090】実施例 22：有機電界発光素子の作製  
厚さ 200 nm の ITO 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリーン (フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらに U

V/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、ポリ(チオフェン-2,5-ジイル)を蒸着速度 $0.1 \text{ nm/sec}$ で、 $20 \text{ nm}$ の厚さに蒸着し、第1正孔注入輸送層を形成した。蒸着槽を大気圧下に戻した後、再び蒸着槽を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。次いで、例示化合物81の化合物とルブレンを、異なる蒸着源から、蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $55 \text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比 $10:1$ )し、第2正孔注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。減圧状態を保ったまま、次に、その上にトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $50 \text{ nm}$ の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を形成した。減圧状態を保ったまま、さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $200 \text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比 $10:1$ )して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、 $10 \text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で連続駆動させた。初期には、 $6.0 \text{ V}$ 、輝度 $490 \text{ cd/m}^2$ の黄色の発光が確認された。輝度の半減期は $1200$ 時間であった。

【0091】実施例23：有機電界発光素子の作製  
厚さ $200 \text{ nm}$ のITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリーン(フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、例示化合物92を蒸着速度 $0.1 \text{ nm/sec}$ で、 $20 \text{ nm}$ の厚さに蒸着し、第1正孔注入輸送層を形成した。蒸着槽を大気圧下に戻した後、再び蒸着槽を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。次いで、例示化合物105の化合物とルブレンを、異なる蒸着源から、蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $55 \text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比 $10:1$ )し、第2正孔注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。次に、その上にトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $50 \text{ nm}$ の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $200 \text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比 $10:1$ )して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧印加し、乾燥雰囲気下、 $10 \text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で連続駆動させた。初期には、 $5.9 \text{ V}$ 、輝度 $530 \text{ cd/m}^2$ の黄色の発光が確認された。輝度の半減期は $1400$ 時間であった。

【0092】実施例24：有機電界発光素子の作製  
厚さ $200 \text{ nm}$ のITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリーン(フルウチ化学

製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリカーボネート(重量平均分子量 $39000$ )と例示化合物56の化合物を重量比 $100:50$ の割合で含有する3重量%ジクロロエタン溶液を用いてスピンコート法により、 $40 \text{ nm}$ の正孔注入輸送層を形成した。次にこの正孔注入輸送層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。次に、その上にトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $50 \text{ nm}$ の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $200 \text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比 $10:1$ )して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に乾燥雰囲気下、 $10 \text{ V}$ の直流電圧を印加したところ、 $82 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れた。輝度 $960 \text{ cd/m}^2$ の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は $340$ 時間であった。

【0093】実施例25：有機電界発光素子の作製  
厚さ $200 \text{ nm}$ のITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリーン(フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリメチルメタクリレート(重量平均分子量 $25000$ )、例示化合物47の化合物、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムをそれぞれ重量比 $100:50:0.5$ の割合で含有する3重量%ジクロロエタン溶液を用いてスピンコート法により、 $100 \text{ nm}$ の発光層を形成した。次にこの発光層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。発光層の上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で $200 \text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比 $10:1$ )して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に乾燥雰囲気下、 $15 \text{ V}$ の直流電圧を印加したところ、 $85 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れた。輝度 $520 \text{ cd/m}^2$ の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は $460$ 時間であった。

【0094】

【発明の効果】本発明により、新規なアミン化合物、および発光寿命が長く、耐久性に優れた有機電界発光素子を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図2】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図3】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図4】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図5】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図6】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図7】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図8】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【符号の説明】

1：基板

2：陽極

3：正孔注入輸送層

3 a：正孔注入輸送成分

4：発光層

4 a：発光成分

5：電子注入輸送層

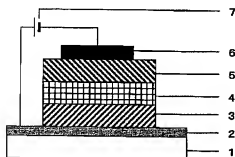
5''：電子注入輸送層

5 a：電子注入輸送成分

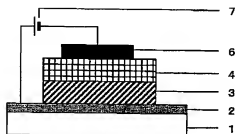
6：陰極

7：電源

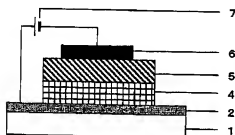
【図1】



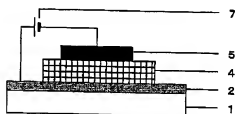
【図2】



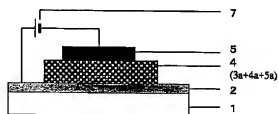
【図3】



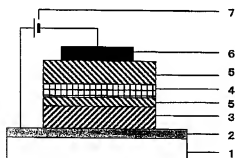
【図4】



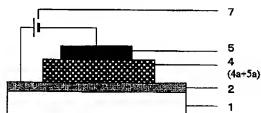
【図6】



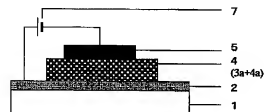
【図5】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D

(72)発明者 田辺 良満

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

(72)発明者 中塚 正勝

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内Fターム (参考) 3K007 AB11 CA01 CB01 DA01 DA06  
DB03

4H006 AA01 AB91